

D 8 Advance – XRD-Anwendungen in einem Stahlwerk
Ursula Schulz,
Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH,
Witten

Member of Swiss Steel Group



Deutsche
Edelstahlwerke

Inhalt

01 Vorstellung der Deutschen Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co.KG

02 D8 Advance am Standort Witten

03 Gießpulveranalyse

04 Restaustenitbestimmung

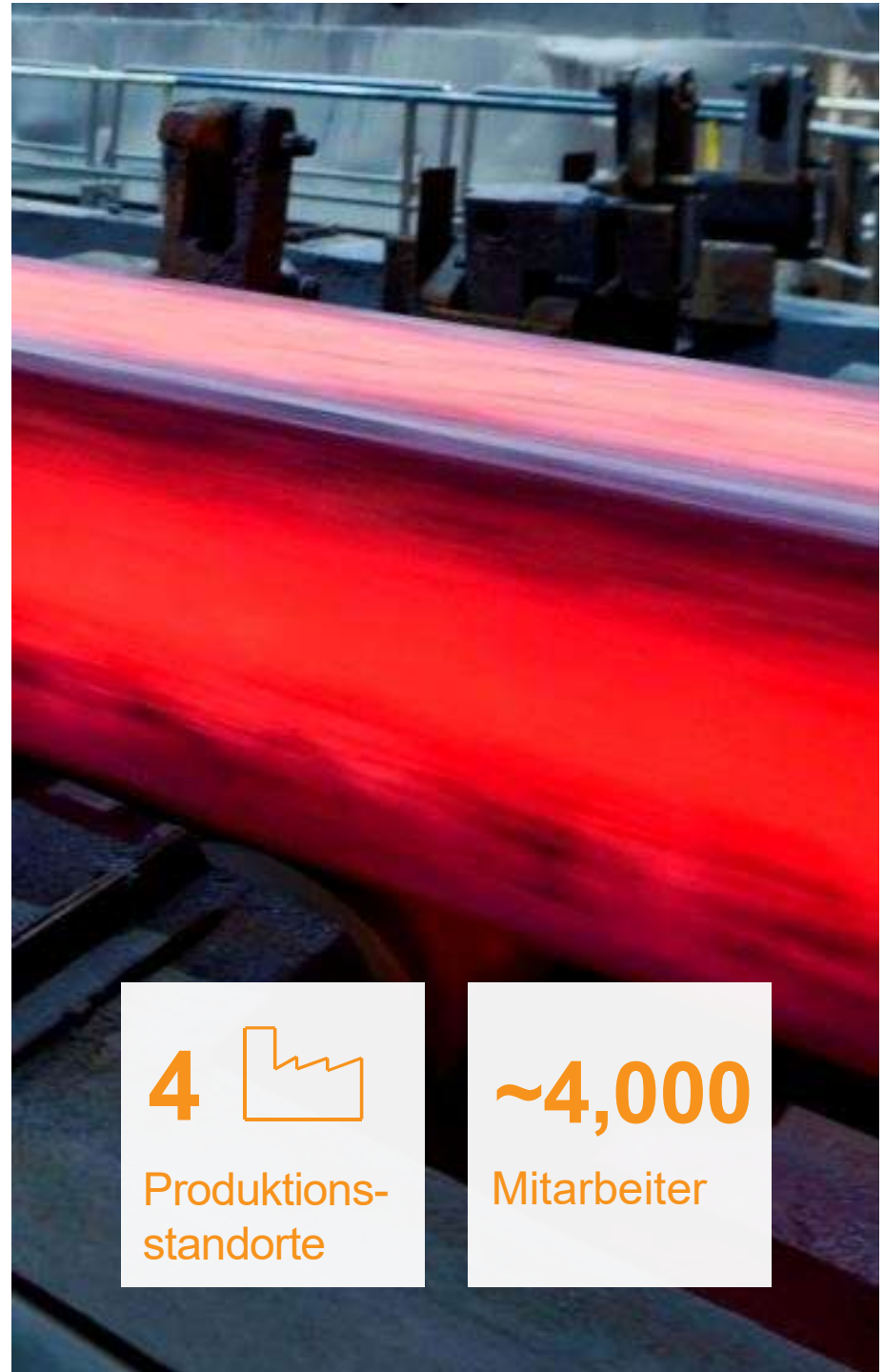
05 Hoch-T-Kammer

06 Fragestellungen



Deutsche Edelstahlwerke

- ▶ Herstellung und Verarbeitung von Spezialstahl-Langprodukten
- ▶ Anbieter von kundenindividuellen Spezialstahllösungen
- ▶ Hauptsitz in Witten, Deutschland
- ▶ Vier Produktionsstandorte in Krefeld, Witten, Siegen und Hagen



4 

Produktions-
standorte

~4,000

Mitarbeiter



2 Stahlwerke



**11
Umschmelz-
aggregate**



**3 Walzwerke
& Schmieden**



**Abmessungs-
spektrum von
5,0 mm bis
1.100 mm**



Edelbaustahl



**Rost-, säure-
und hitze-
beständiger
Stahl**



**Werkzeug-
stahl**



**Sonder-
werkstoffe**

02 Das Röntgendiffraktometer D8 Advance

Standort Witten

Mo- und Cu-Röhre

9-fach
Probenwechsler



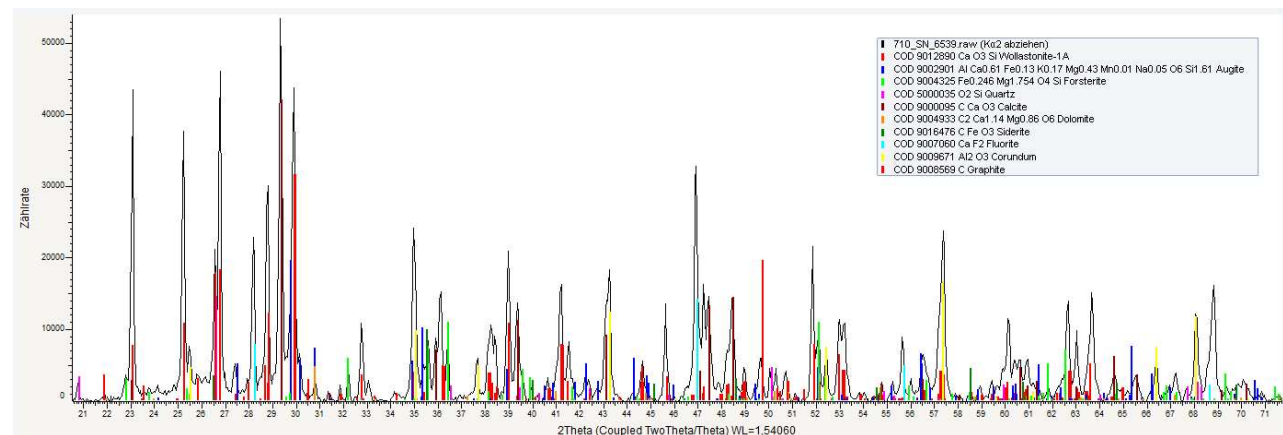
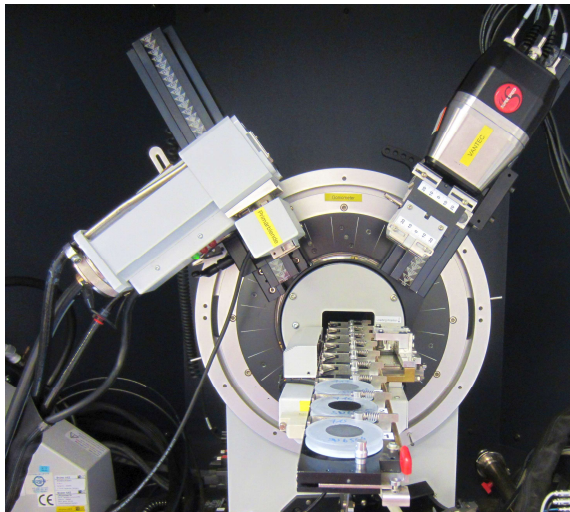
LynxEye-Detektor 500 μ m

Szintillationszähler

Hochtemperaturkammer
HTC Radiation

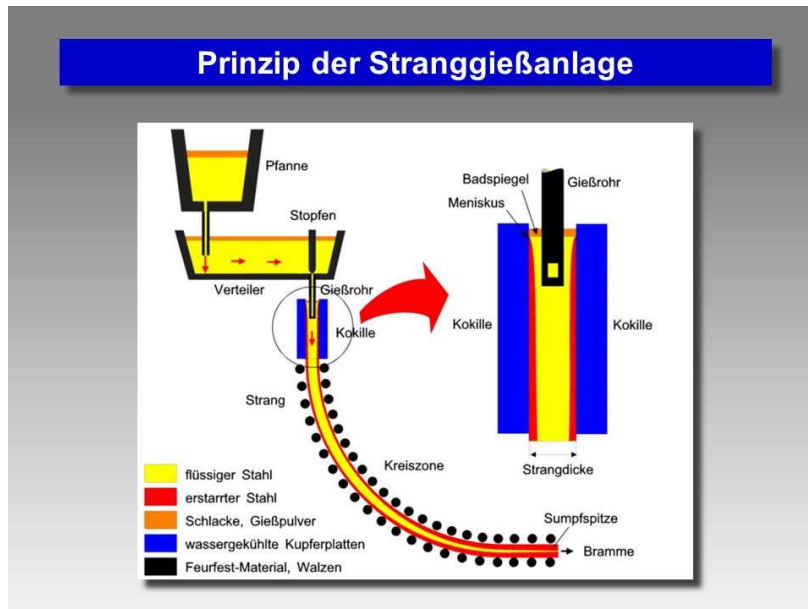
03 XRD-Gießpulveranalyse

- Durchführung einer
 - qualitativen Analyse,
 - quantitativen Analyse,
 - vergleichenden Analyse.



03 XRD-Gießpulveranalyse

Funktion von Gießpulver beim Stranggießen [GP_1]



Bildquelle: www.wikipedia.de

1. Gießpulver wird auf den Badspiegel aufgebracht.
2. Gießpulver schmilzt auf und bildet Kokillenschlacke*.
3. Kokillenschlacke bildet Schlackenfilm** zwischen Kokillenwand und erstarrter Strangschale.

* Aufgabe Kokillenschlacke:

- Schirmt Stahloberfläche von Atmosphäre ab.
- Nimmt nichtmetallische Einschlüsse auf.

** Aufgabe Schlackenfilm:

- Bestimmt gleichmäßige Verteilung des Wärmeflusses vom Stahl zur Kokillenwand hin (unterdrückt Risse).
- Reduziert auftretende Reibung, vermeidet „Kleber“.

03 XRD-Gießpulveranalyse

Chemische Analyse von Gießpulver

Chemische Komponenten Gießpulver	Viskosität	Schmelzpunkt
CaO	↑↓ (vom Inhalt abhängig)	↑
SiO ₂	↑	↓
Al ₂ O ₃	↑	↑
Na ₂ O	↓	↓
K ₂ O	↓	↓
Li ₂ O	↓	↓
MgO	↓	↓
MnO	↓	↓
F	↓	↑↓(vom Inhalt abhängig)
Fe ₂ O ₃	↓	↓
C	-	-

- Die chemische Analyse gibt keine Auskunft über die in dem Gießpulver enthaltenen Mineralphasen.
- Die Mineralphasen werden mit der Röntgendiffraktometrie ermittelt.
- Die Mineralphasen sind verantwortlich für Gießpulververhalten während seines Einsatzes.

03 XRD-Gießpulveranalyse

Mineralphasen in Gießpulver [GP_1]



Silikate	
Wollastonit	CaSiO_3
Quartz	SiO_2
Forsterit	Mg_2SiO_4
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Feldspat	$((\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8)$
Spodumen	$(\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2)$

Fluoride	
Fluorit	CaF_2
Kryolith	Na_3AlF_6

Carbonate	
Natrit	Na_2CO_3
Calcit	CaCO_3



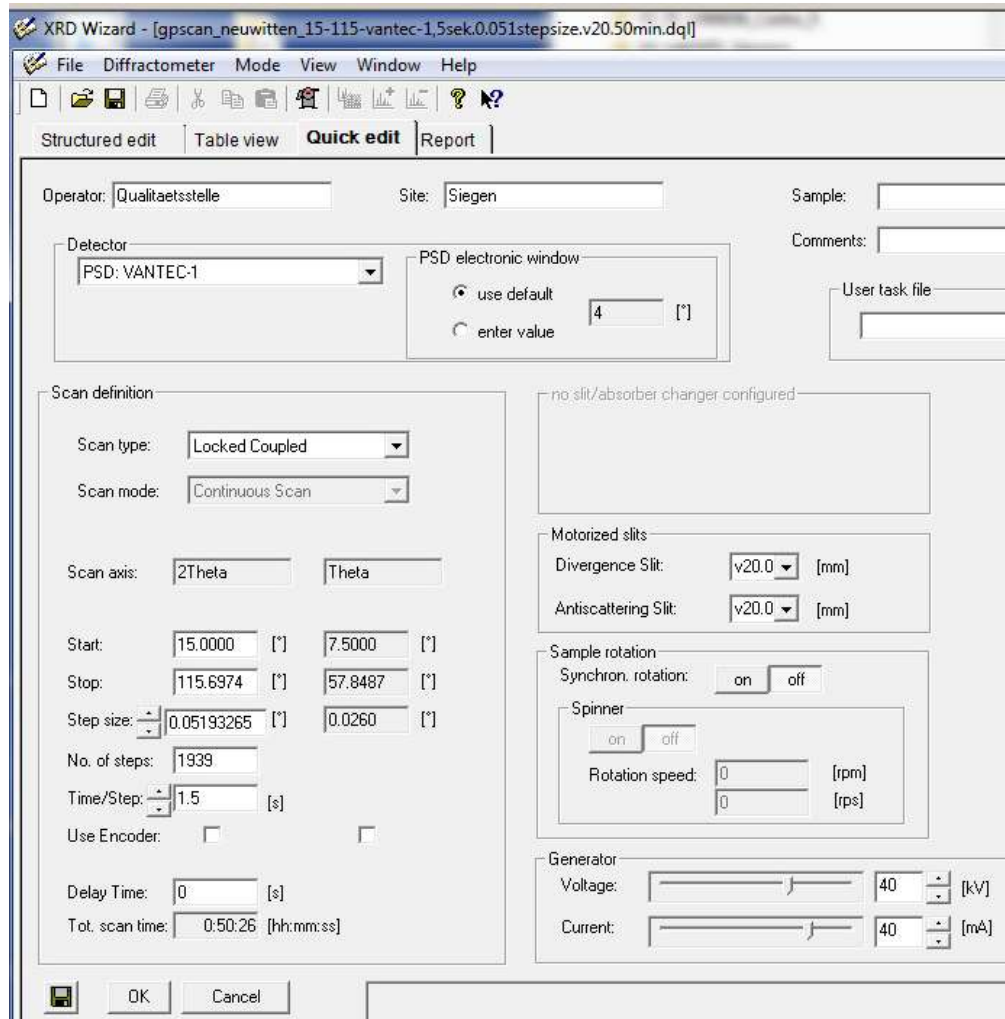
Andere (Oxide)	
Periklas	MgO



Bildquelle: www.mineralienatlas.de

03 XRD-Gießpulveranalyse

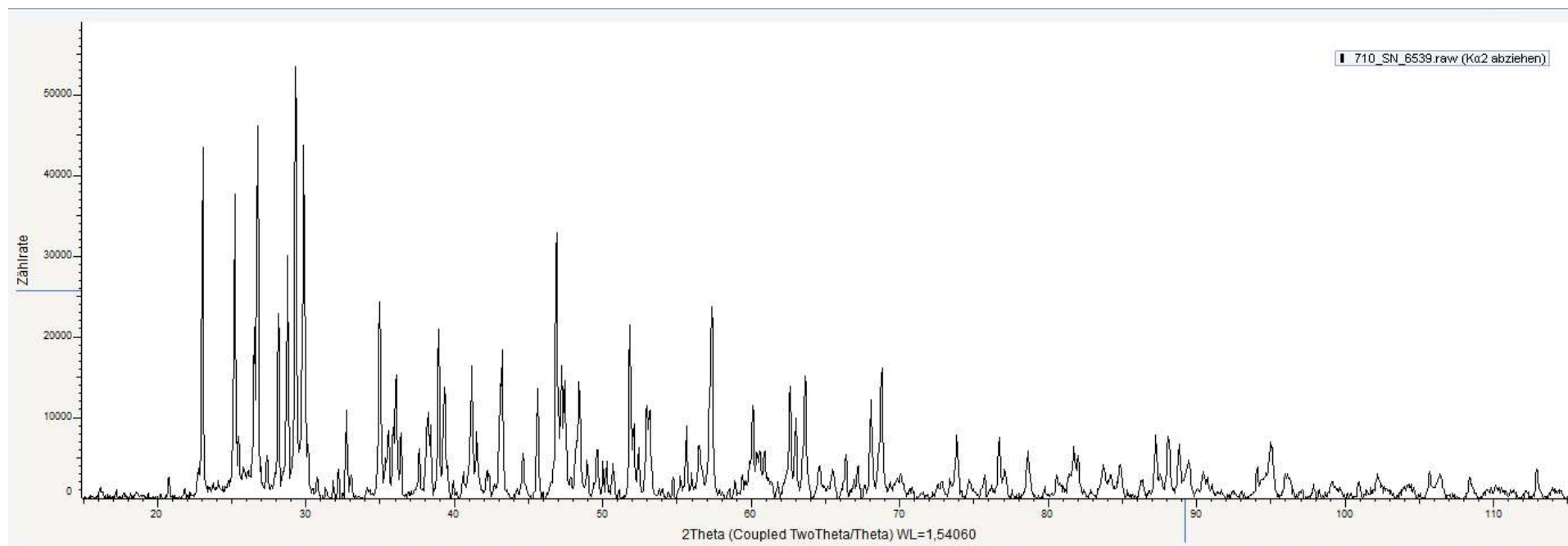
Durchführung der Messung und Auswertungen



Cu-Röhre
Winkelbereich: 15-115° 2-Theta
Schrittgröße: 0,052°2Theta
Schrittgeschwindigkeit: 1,5s/Schritt
Messdauer: ca. 50 Minuten

03 XRD-Gießpulveranalyse

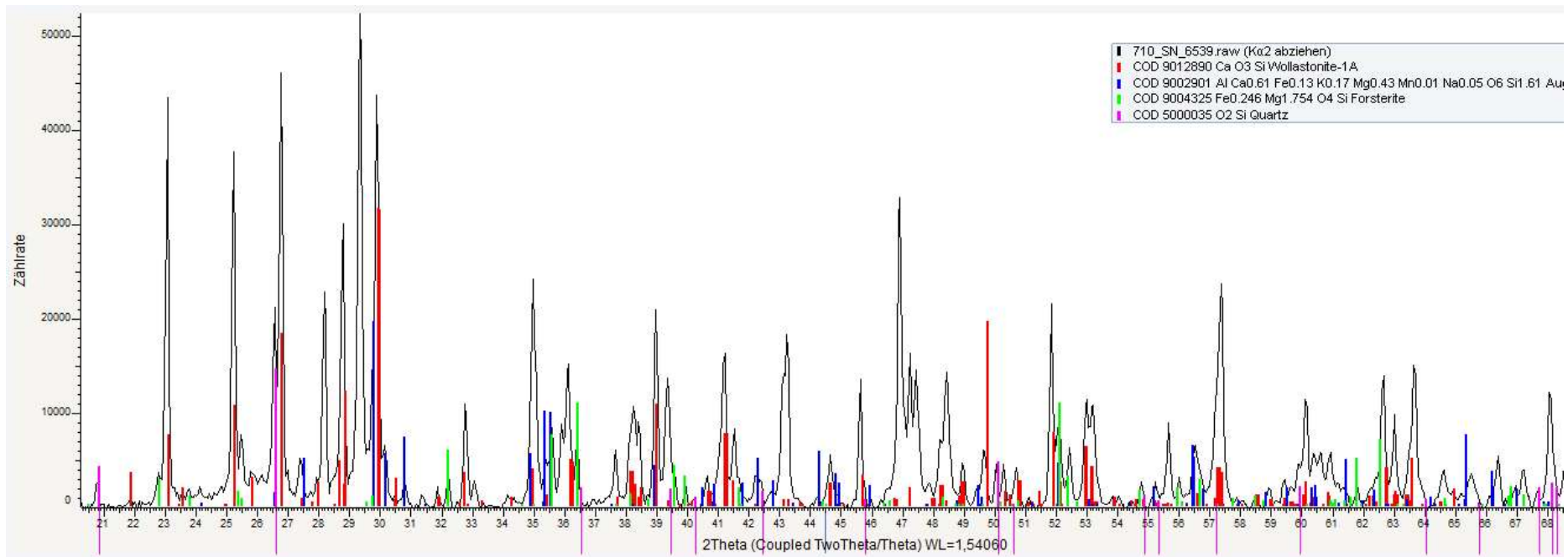
**Qualitative und Quantitative Auswertung
am Beispiel des Gießpulvers:
Scorialit ALS-9M, nach Untergrund- und $k_{\alpha 2}$ -Reduktion**



03 XRD-Gießpulveranalyse

Qualitative Auswertung EVA/COD-Datenbank

Suche nach Silikaten



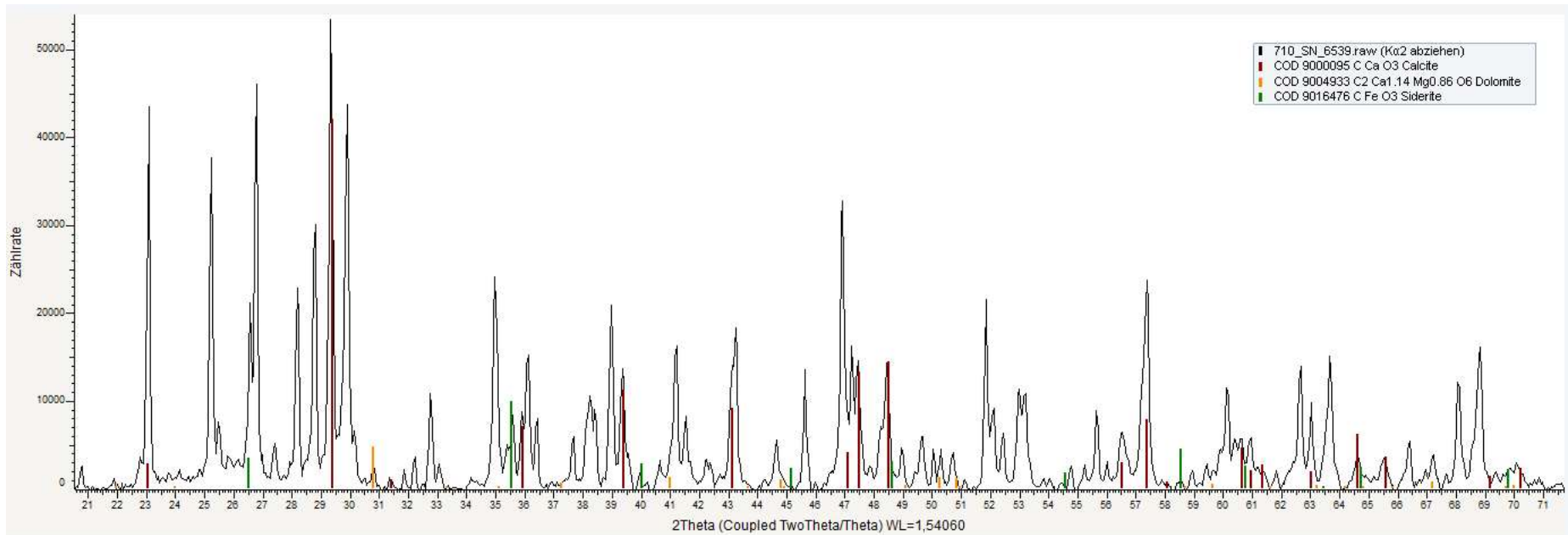
Identifizierte Phasen:

W: Wollastonit (CaSiO_3), A: Augit ($(\text{Ca,Fe})(\text{Mg,Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$), F: Forsterit (Mg_2SiO_4),
Q: Quartz (SiO_2)

03 XRD-Gießpulveranalyse

Qualitative Auswertung EVA/COD-Datenbank

Suche nach Carbonaten



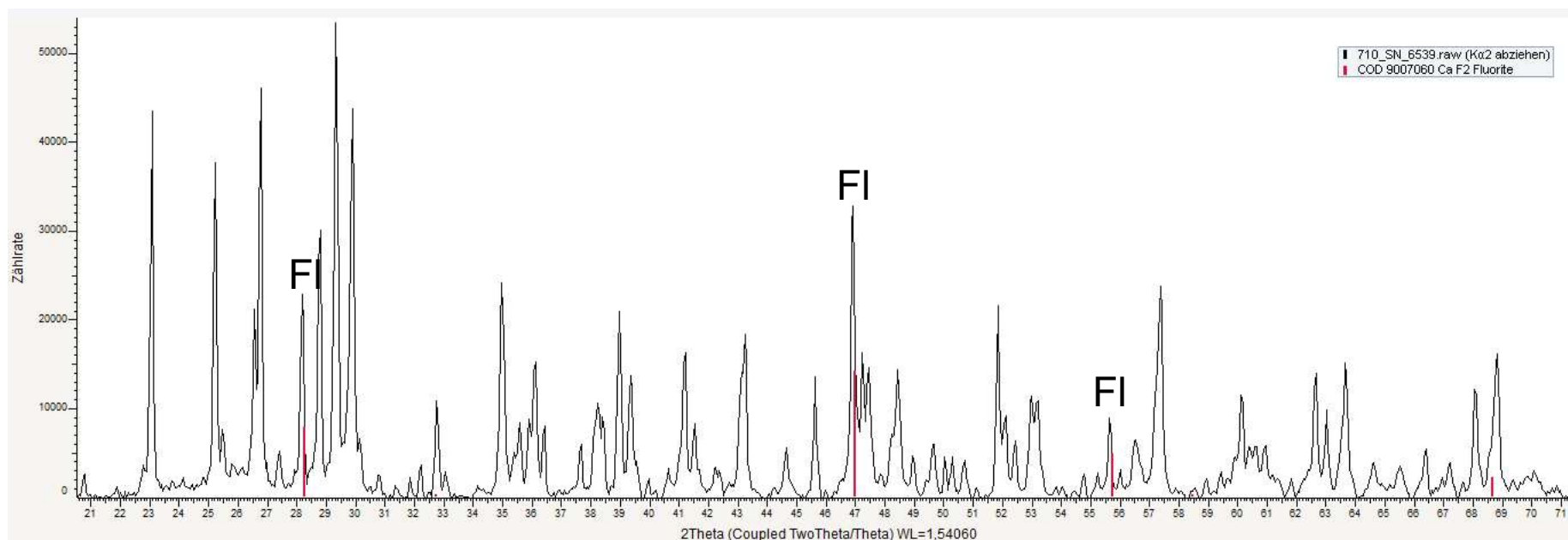
Identifizierte Phasen: Ca: Calcit (CaCO_3), D: Dolomit (CaMgCO_3)₂, Siderit: $\text{Fe}[\text{CO}_3]$

Achtung: Wird Siderit wirklich in Gießpulver verwendet?

03 XRD-Gießpulveranalyse

Qualitative Auswertung EVA/COD-Datenbank

Suche nach Fluoriden

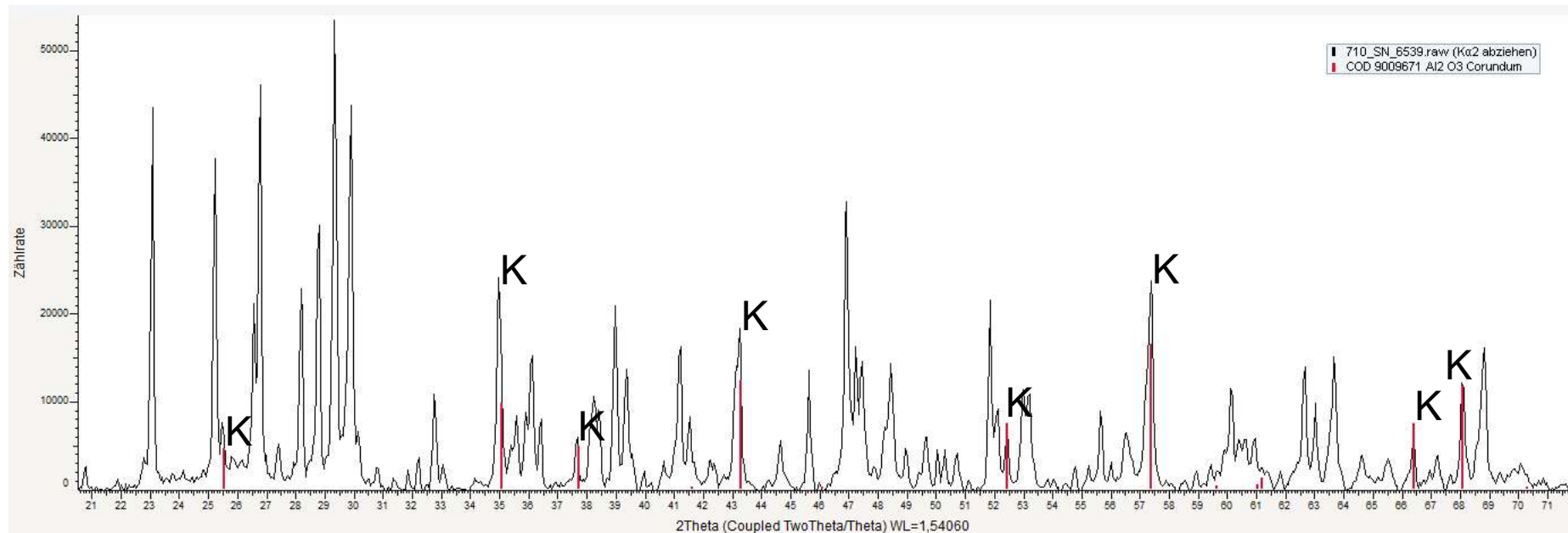


Identifizierte Phase: Fl: Fluorit (CaF_2)

03 XRD-Gießpulveranalyse

Qualitative Auswertung EVA/COD-Datenbank

Suche nach Oxiden

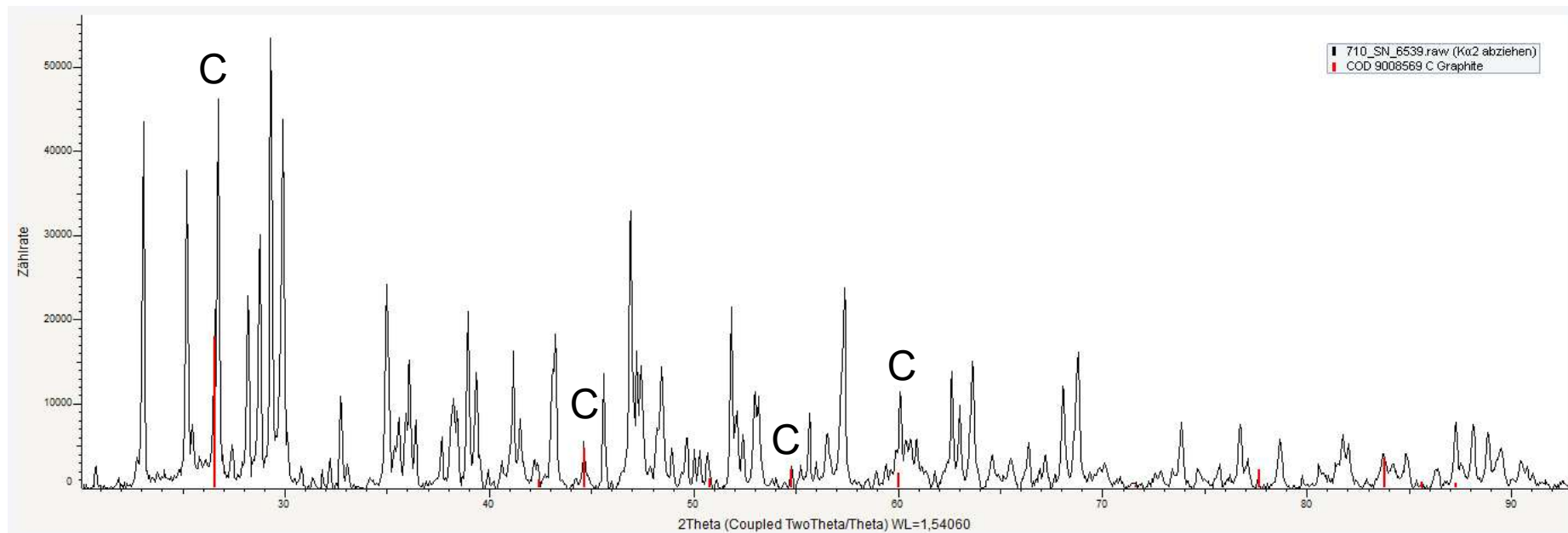


Identifizierte Phase: K: Korund (Al₂O₃)

03 XRD-Gießpulveranalyse

Qualitative Auswertung EVA/COD-Datenbank

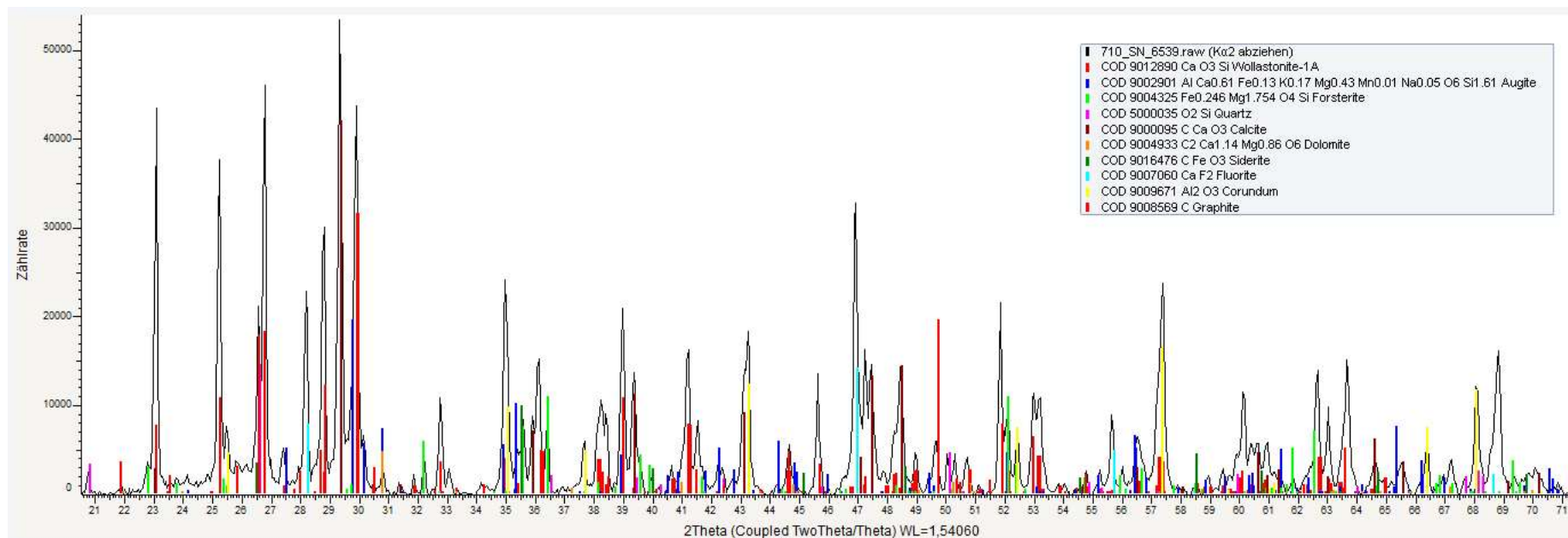
Suche nach Kohlenstoff



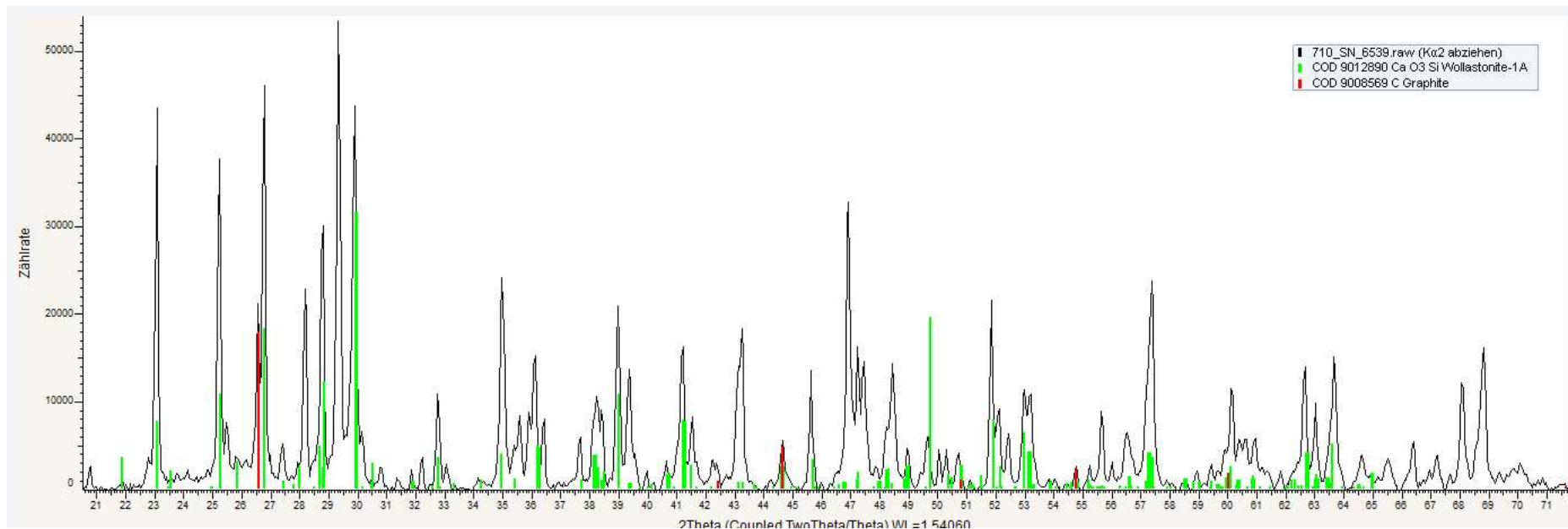
Identifizierte Phasen: (G): Graphit (C)

03 XRD-Gießpulveranalyse

Identifizierte Phasen - komplett -



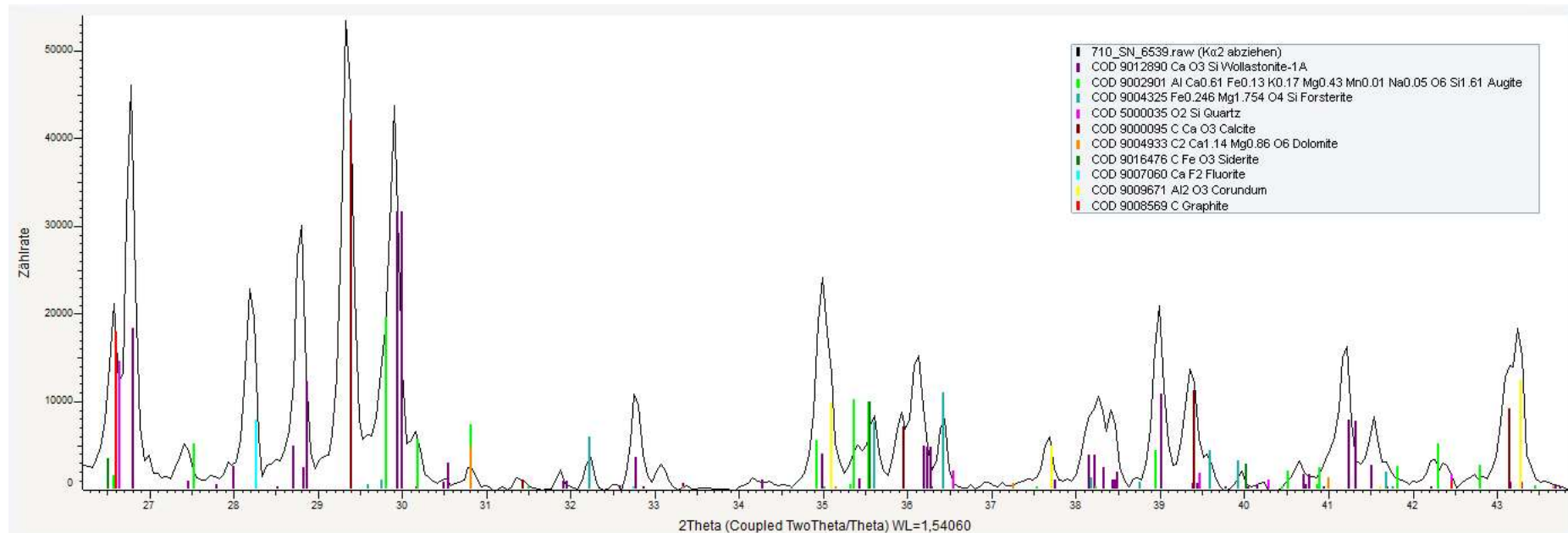
03 XRD-Gießpulveranalyse



Graphit-Peaks überlagern sich mit Wollastonit-Peaks, das kann zu Schwierigkeiten bei der quantitativen Auswertung führen.

03 XRD-Gießpulveranalyse

Sind Augit und Siderit wirklich in Probe enthalten?



Peak-Überlagerungen von Augit (hellgrün) und Siderit (dunkelgrün).

Die quantitative Analyse wird hoffentlich zeigen, ob diese Phasen wirklich in der Probe enthalten sind.

03 XRD-Gießpulveranalyse

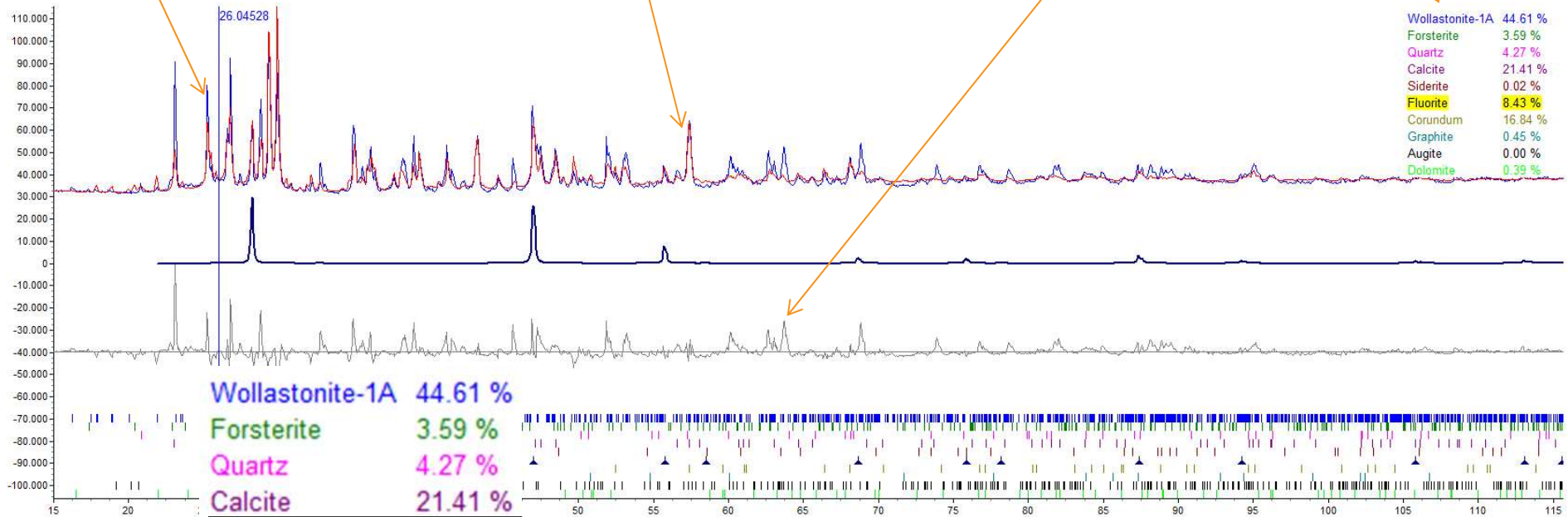
Quantitative Auswertung:

Quantitatives Ergebnis

Messwerte (blau)

Berechnete Werte (rot)

Differenzkurve (grau)



Wollastonite-1A	44.61 %
Forsterite	3.59 %
Quartz	4.27 %
Calcite	21.41 %
Siderite	0.02 %
Fluorite	8.43 %
Corundum	16.84 %
Graphite	0.45 %
Augite	0.00 %
Dolomite	0.39 %

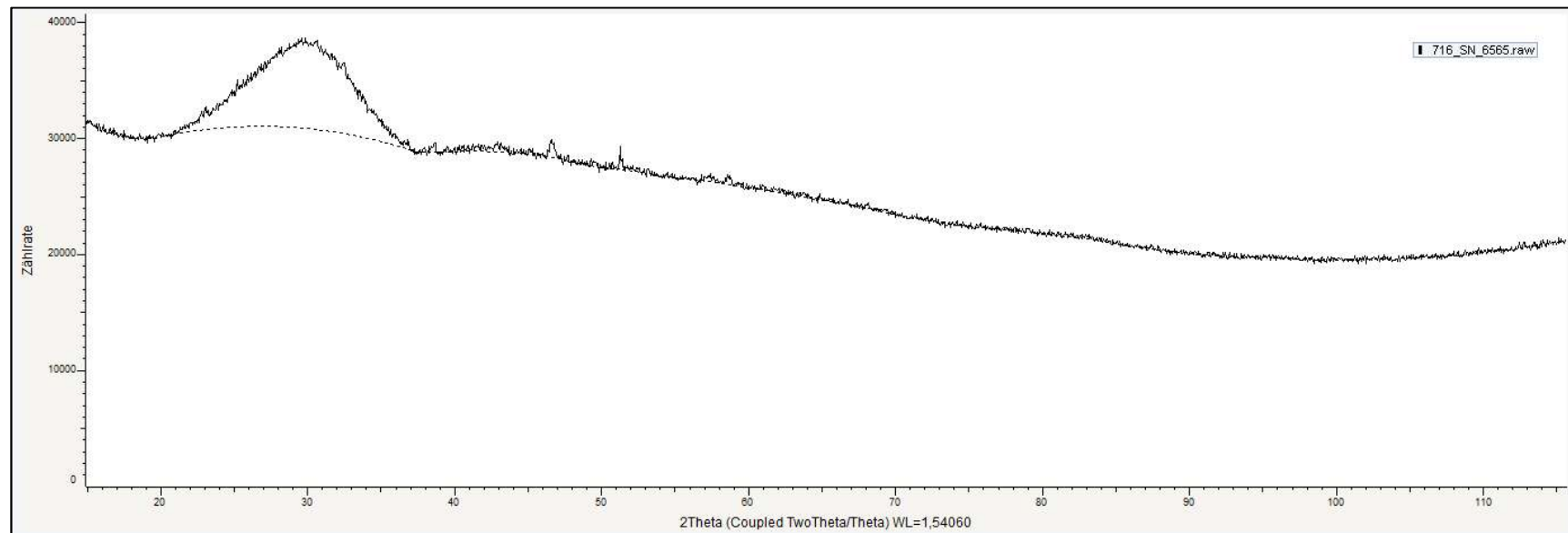
Augit und Siderit sind nicht in Probe enthalten.

03 XRD-Gießpulveranalyse

AMORPH

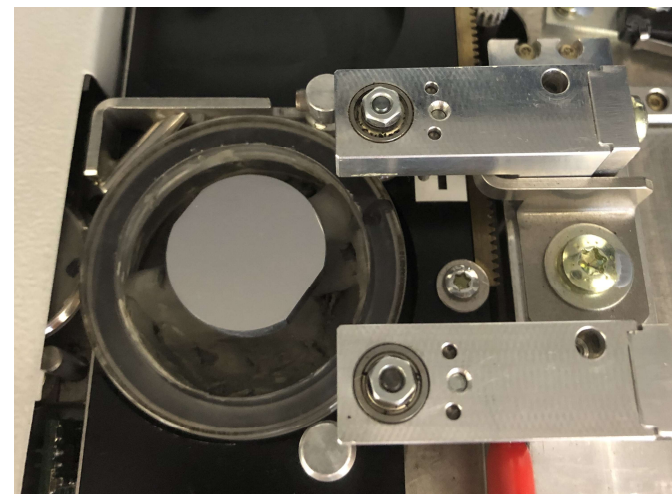
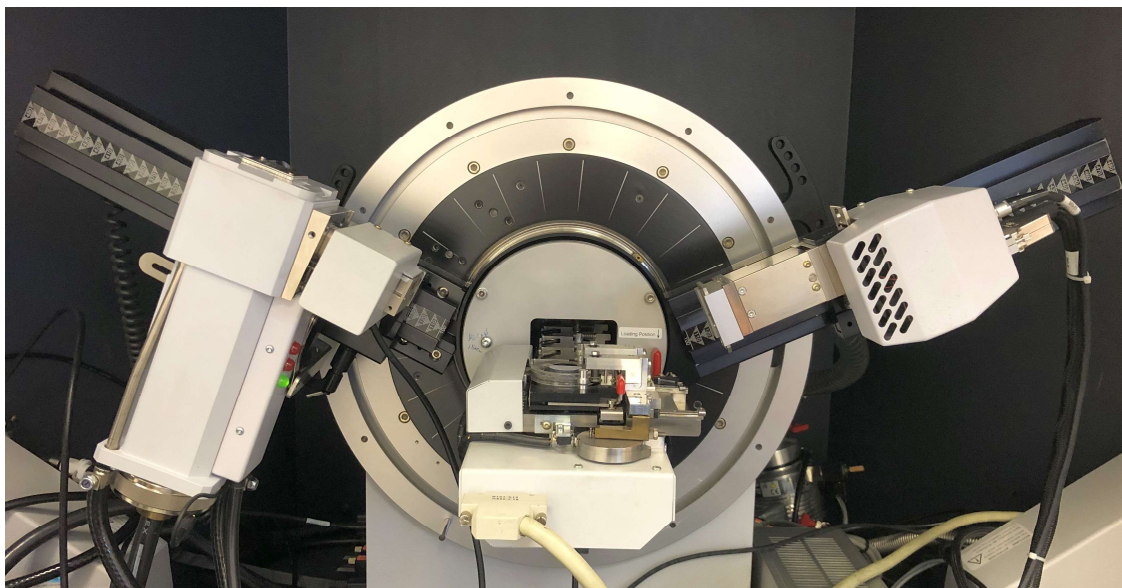
Sind Phasen im Gießpulver nicht-kristallin (amorph),
können sie nicht benannt und nicht quantifiziert werden.

Es gibt auch Gießpulver, die bereits im Ausgangszustand amorph sind.



04 Restaustenitbestimmung

Hardware

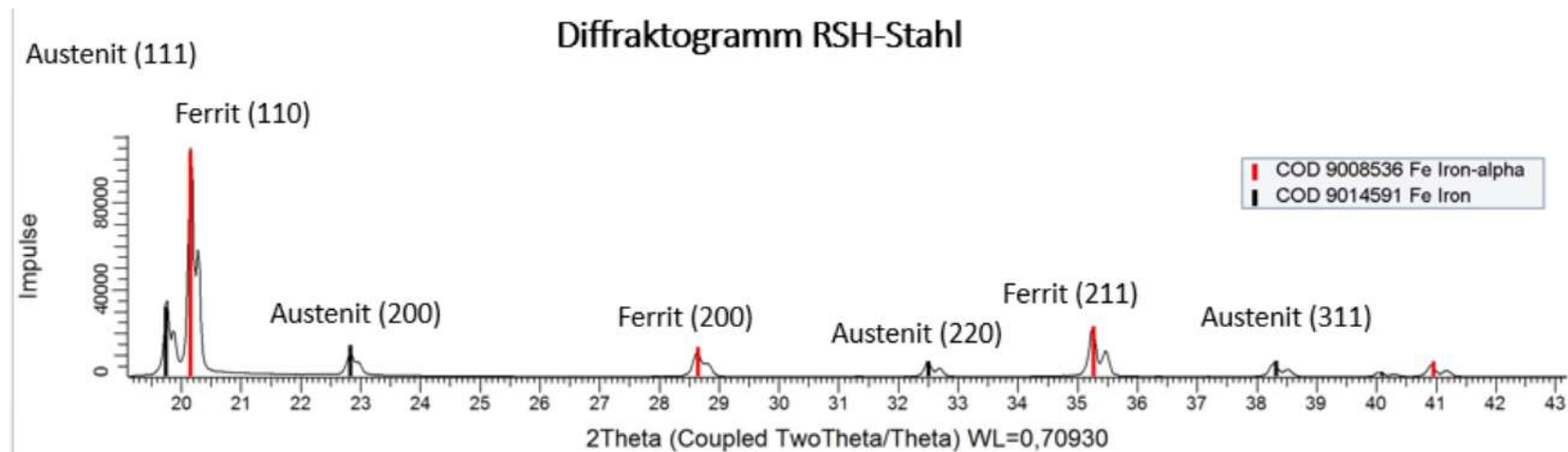


- Bragg-Brentano Geometrie
- Molybdän-Röhre: Wellenlänge $k_{\alpha 1}$: 0,70930Å,
- LynxEye Detektor Modul 500µm, A17B600,
- 9-fach Probenwechsler.

04 Restaustenitbestimmung

Warum Restaustenitbestimmung?

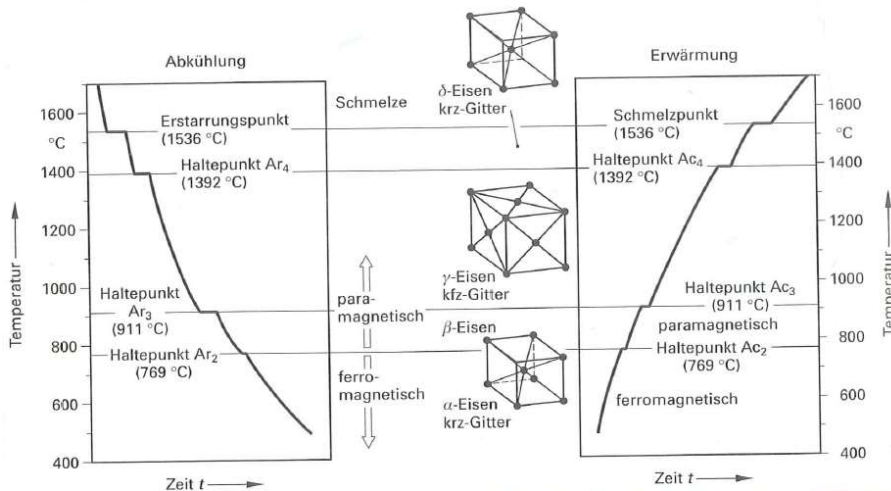
- Restaustenit beeinflusst mechanische Eigenschaften, z.B. die Härte,
- Restaustenit kann unter bestimmten Bedingungen während des Gebrauch des Werkstoffes in Martensit umwandeln, was oft unerwünschte Effekte hervorruft.



XRD ist eine effiziente Methode zur Restaustenitbestimmung.
Ferrit- und Austenitphasen lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen
Gitterstruktur gut in einem Diffraktogramm unterscheiden.

04 Restaustenitbestimmung

krz-, kfz Gitter für allotrope Modifikationen des Reineisens [G_2]



Je nach Temperatur, Abkühlgeschwindigkeit, Anwesenheit von weiteren Legierungselementen etc.

bildet sich bei Anwesenheit von Kohlenstoff im Rahmen seiner Löslichkeit:

Kfz-Gitter + Kohlenstoff = Austenit

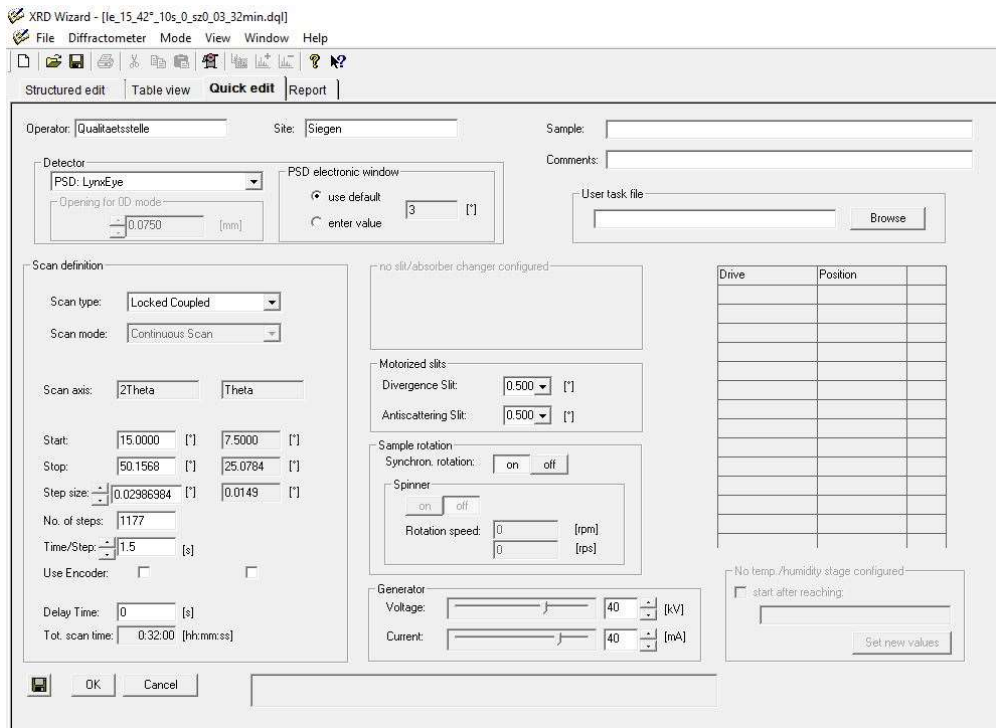
Krz-Gitter = δ -Ferrit / α -Ferrit,

Kohlenstoff wandert auf die Ferrit-Korngrenzen und es können sich je nach C-Gehalt Zementit und Perlit als Zwischenstufengefüge ausbilden (bei entsprechender Abkühlgeschwindigkeit)

Literatur: Wärmebehandlung des Stahls, V. Läßle, Verlag Europa-Lehrmittel, 8. Auflage 2003

04 Restaustenitbestimmung

Messprogramm mit der Molybdän-Röhre



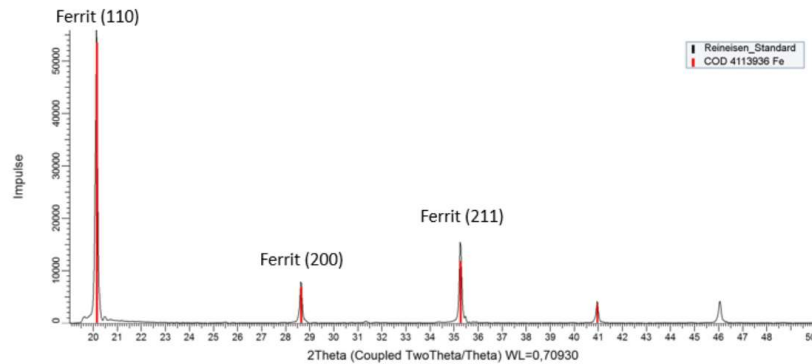
- Locked Coupled,
- 15-50° 2-Theta,
- Schrittweite 0,03° 2-Theta,
- Schrittgeschwindigkeit: 1,5 s/Schritt,
- Öffnungswinkel Divergenz-/Antistreublende: 0,5°,
- Probe rotierend,
- Generator 40 mA Heizstrom,
40 kV Beschleunigungsspannung.

Software: XRD Wizard, Version 2.9.022

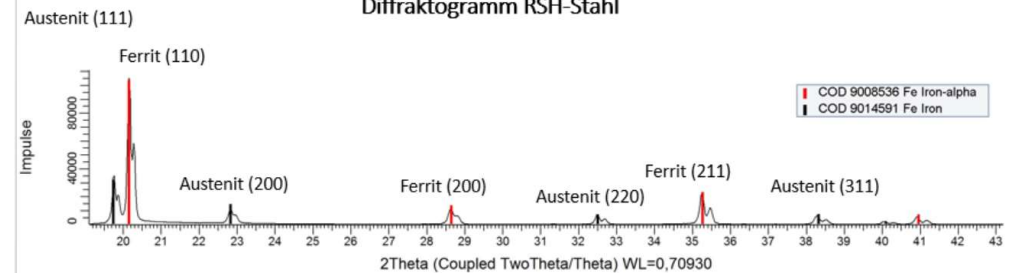
04 Restaustenitbestimmung

Diffraktogramme für Qualitative Auswertungen

Diffraktogramm Reineisen



Diffraktogramm RSH-Stahl

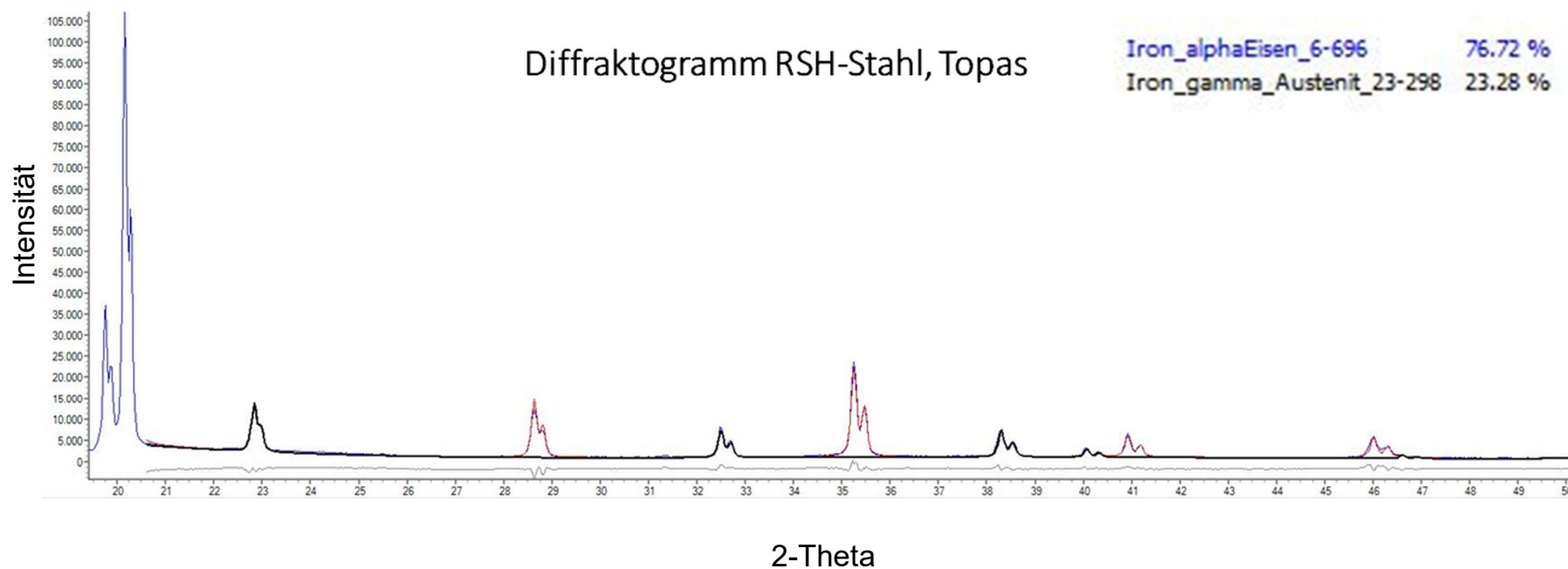


Austenit- und Ferritphasen lassen sich aufgrund von deutlich getrennter und weniger Peaks gut voneinander unterscheiden.

Verwendete Software: DIFFRAC.EVA, Version 4.3.0.1

04 Restaustenitbestimmung

Quantitative Auswertung mit Topas



Verwendete Software: Bruker AXS TOPAS, Version 6

04 Restaustenitbestimmung

Quantitative Auswertung

Zwei Auswertemethoden im Vergleich

Rietveld-Methode Software (BRUKER Topas)

$$y_i(\text{calc}) = \sum_{l=1}^l S \cdot M_k \cdot P_K \cdot F^2_k \cdot LP(2TH_k) \cdot \text{Phi}_k(2Th_i - 2Th_k) + y_{b_i}(\text{calc})$$

mit

a)	S	Skalenfaktor
b)	M_k	Flächenhäufigkeitsfaktor des Reflexes k
c)	P_k	Wert der Vorzugsorientierung des Reflexes k
d)	F^2_k	Strukturfaktor des Reflexes k
e)	$LP(2Th_k)$	Lorentz-Polarisationsfunktion an der Position des Reflexes k
f)	$\text{Phi}_k(2Th_i - 2Th_k)$	Reflexprofilfunktion des Reflexes k an der Stelle i
g)	$y_{b_i}(\text{calc})$	Wert des Untergrundes an der Stelle i
h)	i	Index über alle Reflexe, die zur Intensität an der Stelle i beitragen

Verhältnis der Integralintensitäten ASTM E 975 – 03 Software (BRUKER EVA + Microsoft Excel)

$$V_\gamma = \frac{\frac{I_\gamma}{R_\gamma}}{\left(\frac{I_\alpha}{R_\alpha} + \frac{I_\gamma}{R_\gamma}\right)} \cdot 100\%$$

V_γ : Volumenanteil Austenitphase,

$I_{\alpha,\gamma}$: Integralintensitäten eines Ferrit-/Austenitpeaks,

$R_{\alpha,\gamma}$: Konstante für jeweilige Ferrit- und Austenitpeaks.

$$R = \left(\frac{1}{V^2}\right) \cdot [F^2 \rho L_p] (e^{-2M})$$

V=Volumen der Elementarzelle

F=Strukturfaktor

ρ =Flächenhäufigkeitsfaktor

L_p =Lorentz-Polarisationsfaktor

e^{-2M} =Temperaturfaktor

Anwesenheit weiterer Phasen (z.B. Carbide) sowie Textureffekte werden nicht berücksichtigt.

ASTM E 975 wurde im August 2022 auf den Status „historisch“ gesetzt.

05 Hoch-Temperatur Kammer

HTC-Radiation

Fragestellungen:

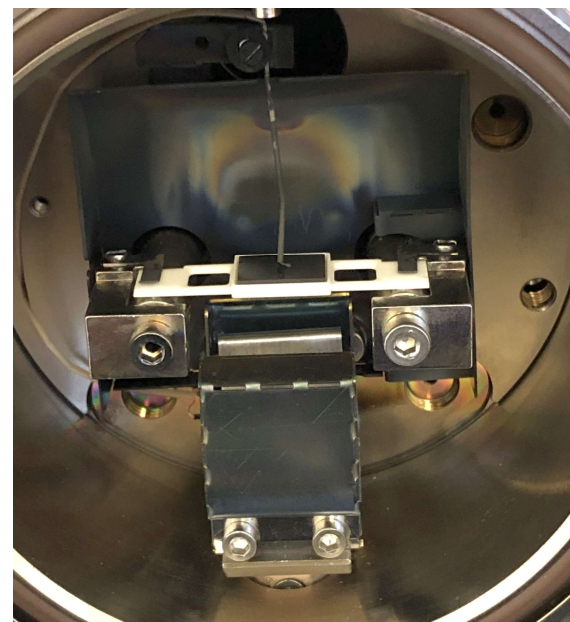
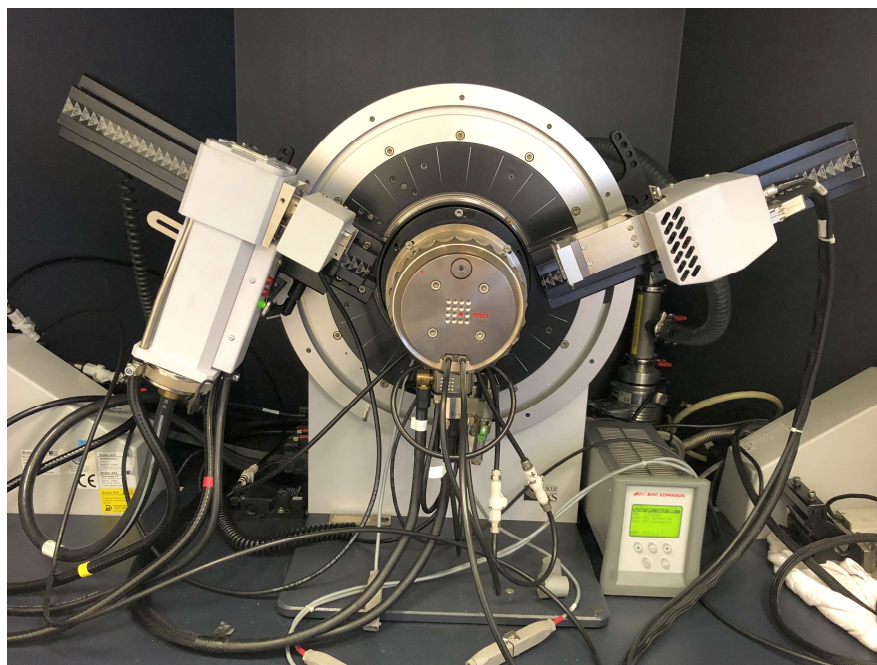
- Finden Phasenumwandlungen bei höheren Temperaturen statt?
- Sind die Phasenumandlungen reversibel?

05 Hoch-Temperatur Kammer

HTC-Radiation

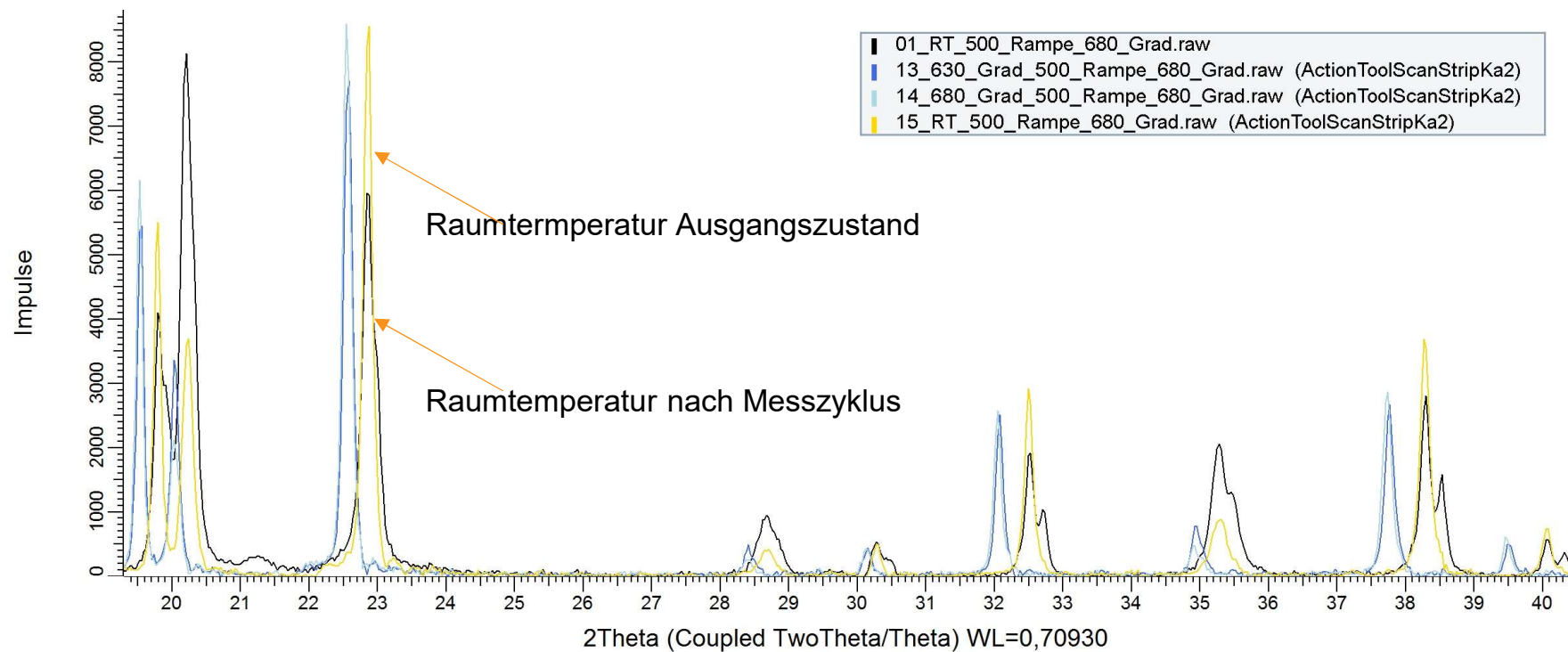
Temperaturbereich:
Röntgenfenster:

RT bis 2000°C
12mm hoch mit einem Öffnungsbereich
von 10° bis 190° 2 Theta

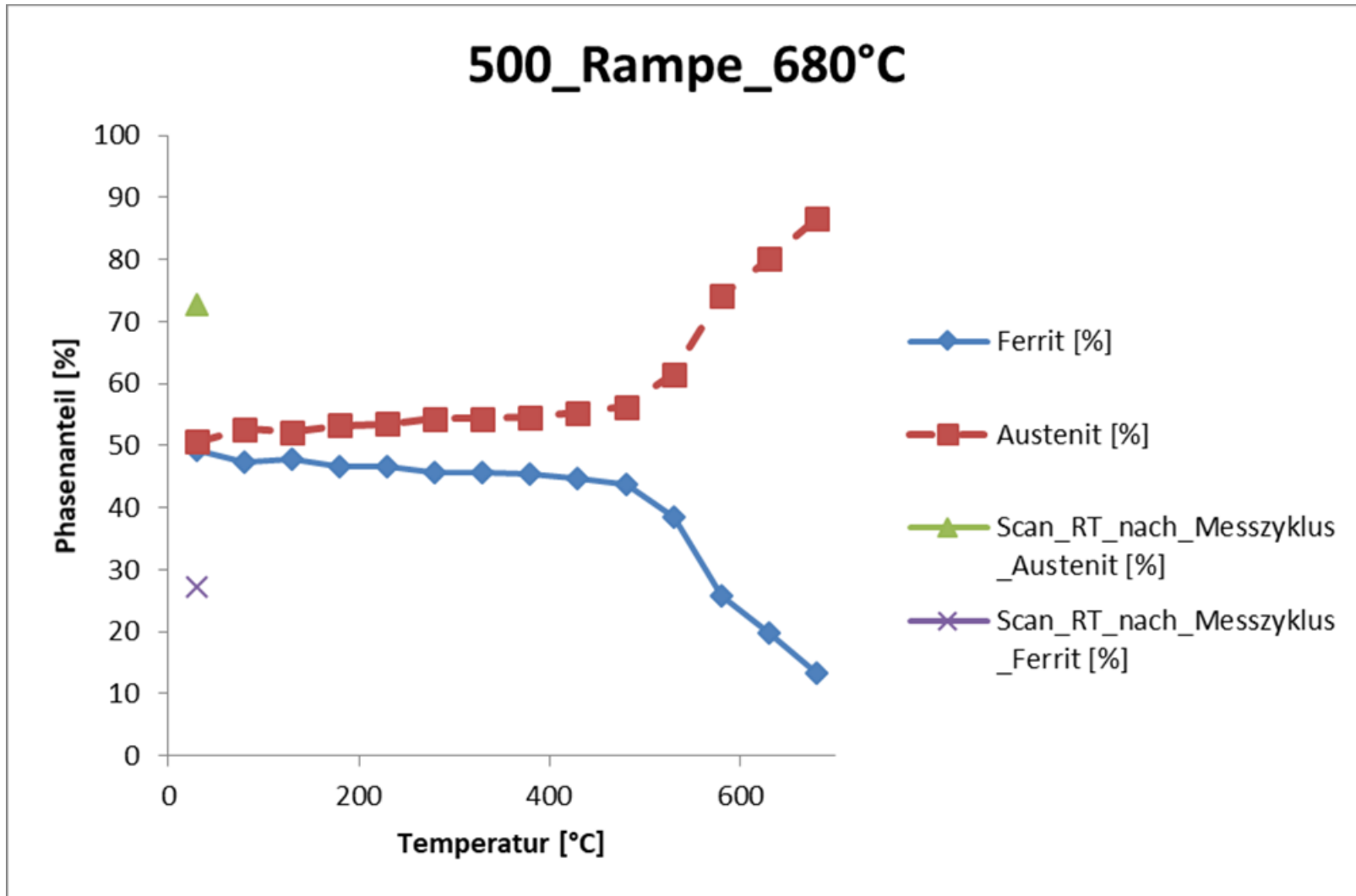


05 Hoch-Temperatur Kammer

Diffraktogramme eines Stahlwerkstoffes



05 Hoch-Temperatur Kammer

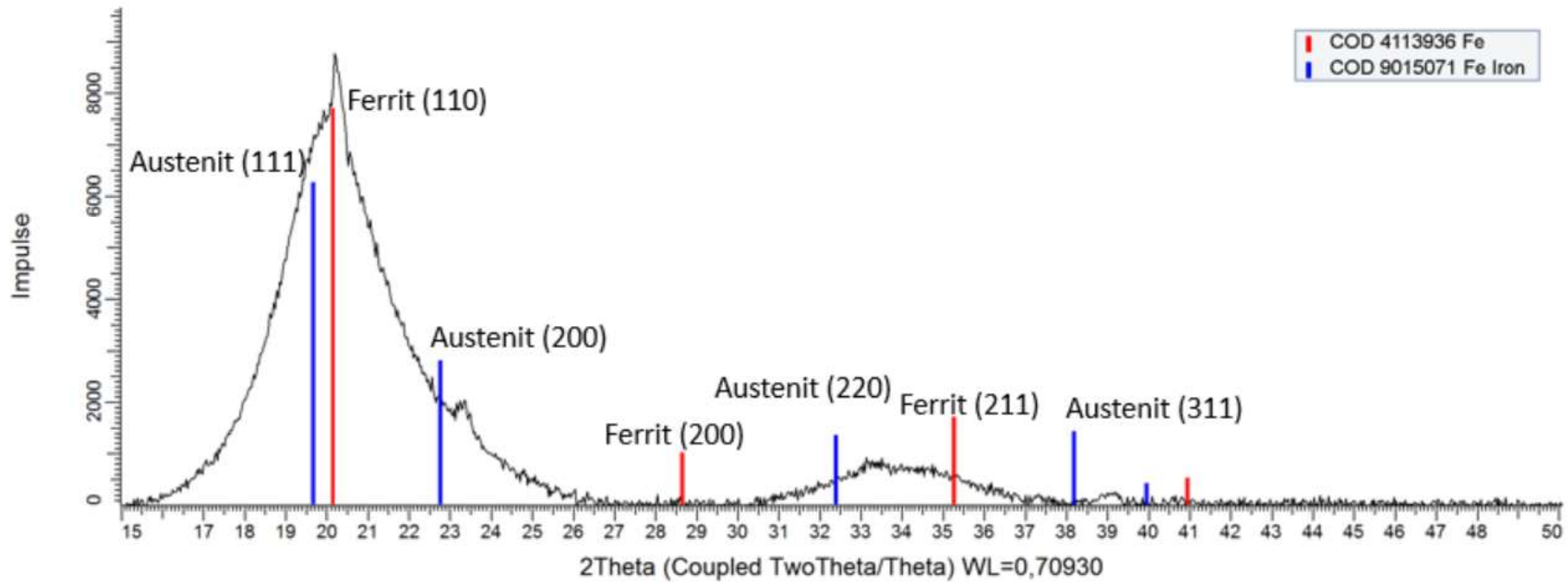


06 Fragestellungen

- Quantifizierung amorpher Anteile
- Aussagen über Kristallitgröße
- Eigenspannungsmessung

05 Fragestellungen

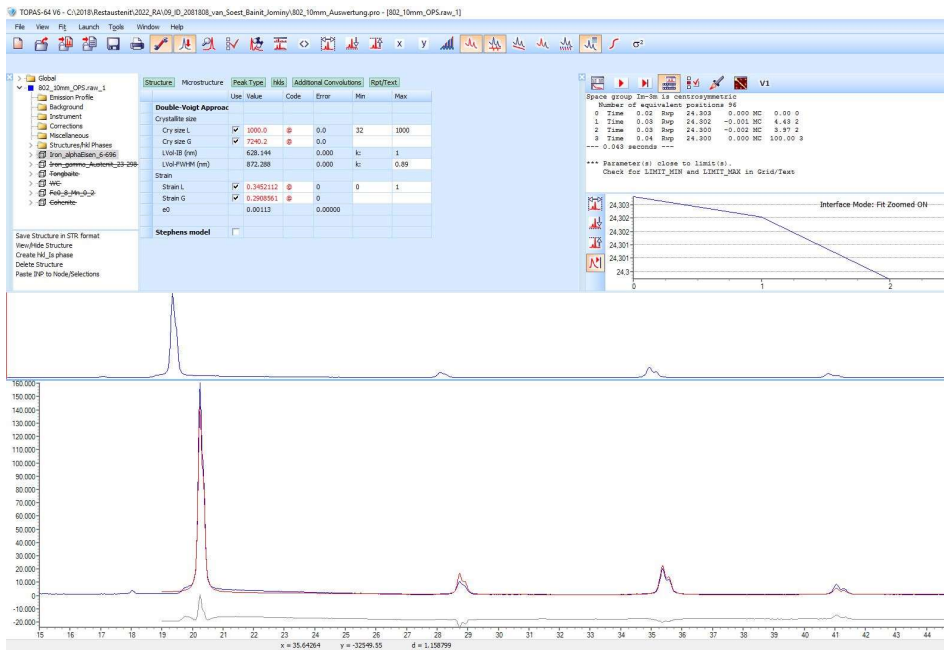
Ist es möglich, den Anteil amorpher Anteile zu quantifizieren?



05 Fragestellungen

Kristallitgrößenbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallitgröße: Welche Anpassungsparameter sind sinnvoll?
 Gibt es Standardmessungen zur Bestimmung der Kristallitgröße?
 Gibt es weitere Methoden?



Structure	Microstructure	Peak Type	hks	Additional Convolutions	Rpt/Text		
		Use	Value	Code	Error	Min	Max
Double-Voigt Approach							
Crystallite size							
Cry size L	<input checked="" type="checkbox"/>		1000.0	@	0.0	32	1000
Cry size G	<input checked="" type="checkbox"/>		7240.2	@	0.0		
LVol-IB (nm)	<input checked="" type="checkbox"/>		628.144		0.000	k:	1
LVol-FWHM (nm)	<input checked="" type="checkbox"/>		872.288		0.000	k:	0.89
Strain							
Strain L	<input checked="" type="checkbox"/>		0.3452112	@	0	0	1
Strain G	<input checked="" type="checkbox"/>		0.2908561	@	0		
e0	<input checked="" type="checkbox"/>		0.00113		0.00000		
Stephens model							
	<input type="checkbox"/>						

05 Fragestellungen

Aufgabe: Einrichten einer Messung für Eigenspannungen an Oberflächen für Proben für Bruchmechanik wie es in der ASTM vorgeschlagen wird.

Ist die nötige Ausrüstung (Hard-+ Software) vorhanden?

Muss der Strahlengang am Diffraktometer umgebaut werden?

Sind spannungsfreie Standards erforderlich?

Ablauf der Auswertung?

Literaturquellen?

**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit**

ursula.schulz@dew-stahl.com

**Deutsche Edelstahlwerke
Specialty Steel GmbH & Co. KG**

**Deutsche Edelstahlwerke
Services GmbH**

**Deutsche Edelstahlwerke
Sales GmbH & Co.KG**

Auestraße 4, 58452 Witten
(Approach via Gasstraße, Tor 2)

Tel.: +49 (0) 2302 29 0
Fax: +49 (0) 2302 29 4000
www.dew-stahl.com

Member of Swiss Steel Group



**Deutsche
Edelstahlwerke**

Anhang

Literatur Restaustenit

Literatur:

- [RA_1] Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation, ASTM International, E 975-03
- [RA_2] Röntgenographische Bestimmung des Restaustenitgehaltes durch Untersuchung mehrphasiger Pulvergemische, *Buckstegge et al., Thyssen Edelst. Techn. Ber. 6. Band, 1980, Heft 2*
- [RA_3] Phase Transformation and Mechanical Properties of New Austenite-Stabilised Bainite Steels, Mohamed Soliman, Clausthal, Technische Universität, Dissertation 2007
- [RA_4] Elements of X-Ray Diffraction , B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956
- [RA_5] Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Austenitgehaltes austenitisch-ferritischen Gusseisens mit Kugelgraphit (ADI), S. Morgenbrodt et al., HTM J. Heat Treatm. Mat. 67 (2012) 6

Literatur Gießpulver

Literatur:

- GP_1: Mould Powder Requirements for High-speed Casting, J.A. Kromhout et al., steel research int. 79 (2008) No. 2. (auch als Dissertation vorliegend),
- GP_2: Eigenschaften hochmanganhaltiger Stähle unter stranggießähnlichen Bedingungen, G. Gigacher et al., Leoben, Voestalpine Stahl GmbH, Linz/Österreich,
- GP_3: Infoblatt zu ALSIFLUX, Gießpulver, Alsical Hüttenwerkstechnik GmbH